

УДК 666.597:666.293

*Оксана САВВОВА, Олексій ФЕСЕНКО, Олена БАБІЧ*

## **ЛЕЙЦИТВМІСНІ СКЛОКРИСТАЛІЧНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СТОМАТОЛОГІЧНОГО ПРОТЕЗУВАННЯ**

*Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут",  
вул. Багалия 21, 61002 Харків, Україна,  
e-mail: fesenco\_alex@ukr.net*

*Проаналізовано основні види лейцитвмісної стоматологічної кераміки та визначено перспективність використання лейцитвмісних склокристалічних матеріалів при створенні композиційних матеріалів для метало-керамічних коронок. Обрано та синтезовано склади модельних лейцитвмісних склокристалічних матеріалів, встановлено механізм їх структуро- та фазоутворення в умовах термічної обробки. Визначено можливість використання розроблених лейцитвмісних склокристалічних матеріалів як основи при створенні композиційних покриттів для зубопротезування з підвищеними значеннями механічних властивостей.*

*Ключові слова: склокристалічні матеріали, лейцит, структура, стоматологічне протезування.*

### **Вступ**

На сьогоднішній день переважна більшість незнімних естетичних протезів твердих тканин зубів і зубних рядів, які виготовляються у світі, є комбінованими та поєднують у собі металевий каркас і керамічне облицювання. Одночасне забезпечення високого модуля пружності металевих сплавів та міцності покриттів при розробці металокерамічних мостовидних протезів дозволяє зняти обмеження за довжиною протезу та забезпечити їх відповідні експлуатаційні властивості під дією функціональних навантажень [1].

Лейцитвмісна стоматологічна склокераміка є одним з найбільш перспективних матеріалів при виготовленні металокерамічних коронок при протезуванні передніх та жувальних зубів. Завдяки високим механічним властивостям (міцність на згин  $50 \div 210$  МПа) даний матеріал може бути використаний при пошаровому спіканні як ґрунтовий та опаковий шари, та, у разі забезпечення прозорості, як емалевий шар [2, 3]. Головна відмінність склокераміки від полевошпатного і лантанового скла, які тривалий час застосовуються для облицювання металокерамічних протезів, полягає у тому, що формування ситалізованої структури склокераміки з наявністю кристалів лейциту розміром до 1 мкм рівномірно розподілених в об'ємі, дозволяє забезпечити високі міцносні характеристики матеріалів, що є запорукою тривалого використання протезів [4].

На сьогоднішній день відомі композиційні склокристалічні покриття, які успішно використовуються у зубопротезуванні так, ситалове покриття "Сімет", що

має лейцит-альбітовий склад призначене для облицювання каркасів суцільнолитих зубних протезів, виготовлених зі стоматологічних сплавів металів з температурним коефіцієнтом лінійного розширення  $(13\div 15)\cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>. Розроблене покриття відрізняється високою адгезією до металевих каркасів зубних протезів, низькою температурою спікання при достатньому рівні міцності [5], та, на жаль, має мікротвердість у три рази більшу ніж природні зуби, що може стати передумовою руйнування зубів.

Авторами [6], для зниження мікротвердості готових покриттів до значень, максимально наближених до мікротвердості натуральної зубної емалі, розроблено композиційні покриття шляхом зменшення температури спікання склокераміки до 850÷870 °С при виготовленні стоматологічних протезів. Однак одержання вказаних покриттів потребує складного багатоступінчатого процесу.

Рішенням вказаної проблеми є одержання лейцитового склокристалічного покриття з високими міцносними властивостями та забезпечення біосумісності для запобігання зміни природної мікрофлори ротової порожнини. Для одержання даного виду покриттів перспективним є використання способу заснованого на розкльованні емалей за рахунок розділення фаз. Даний метод реалізується шляхом змішування двох принципово різних фрит: фосфатної – наповнювача та алюмосилікатної – основи, що вступають у взаємодію у розплавленому стані та відрізняються величинами коефіцієнту поверхневого натягу і в'язкості [7].

Забезпечення тонкокристалічної структури, а також наявність тонких прошарків скла дозволяє наблизити міцність дослідних скломатеріалів до теоретичної, що поряд з утрудненнями розвитку тріщин по межах кристалів, є передумовою забезпечення їх високої міцності аналогічної міцності твердих металічних сплавів. При цьому наявність вказаної структури дозволить підвищити хімічну стійкість та знизити ТКЛР, що є важливим при одержанні склопокриттів з високою адгезійною міцністю.

Актуальність даної роботи полягає в розробці високоміцних склокристалічних покриттів на основі вітчизняної полевошпатової сировини, що в умовах низькотемпературної термічної обробки, дозволить отримати стоматологічні матеріали з визначеними міцносними та біологічними властивостями.

### **Постановка мети та методика дослідження**

Метою роботи є розробка лейцитвмісної скломатриці для одержання композиційних покриттів по сплавах титану для стоматологічного протезування.

При дослідженні процесів структуро- та фазоутворення дослідних скломатеріалів використовували взаємодоповнюючі методи фізико-хімічного аналізу: рентгенофазовий (дифрактометр ДРОН-3М, СтК $\alpha$ -випромінювання), ІЧ-спектроскопічний (*Specord-M80*), електронно-мікроскопічний (мікроскоп ЕМВ 100 АК), петрографічний (оптичний мікроскоп МН-8), віскозиметр конструкції ВАТ «Інститут скла» (Російської Федерації).

### **Експериментальна частина**

Одержання лейцитвмісних склокристалічних покриттів на основі полевошпатових стекел (рис. 1) [8] є можливим завдяки спрямованому структуро- та фазоутворенню за рахунок протікання тонкодисперсної об'ємної кристалізація скла при низькотемпературному одностадійному короткочасному режимі термічної обробки для формування зміцненої ситалізованої структури. Оптимальний вміст та спів-

відношення кристалічної фази та склофази дозволить забезпечити мікротвердість та хімічну стійкість розроблених покриттів максимально наближену до природних тканин зуба.

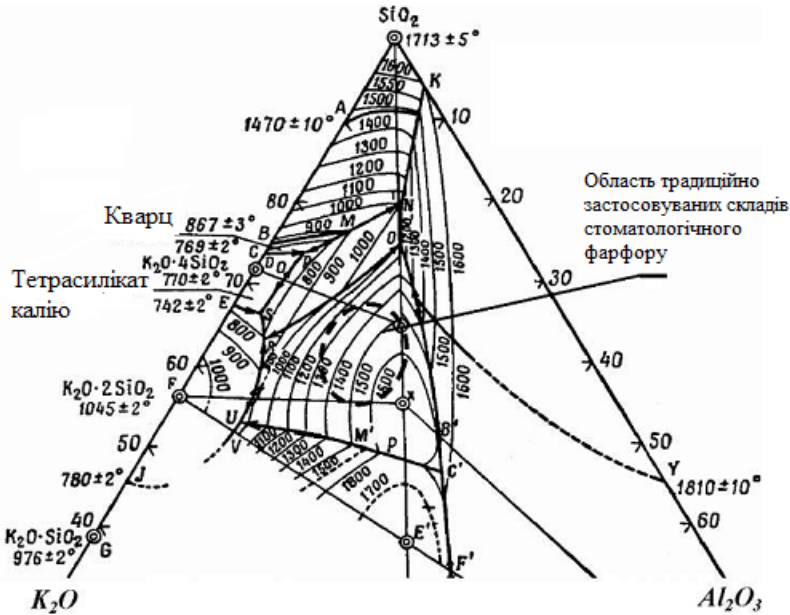


Рис. 1. Фрагмент діаграми стану  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$

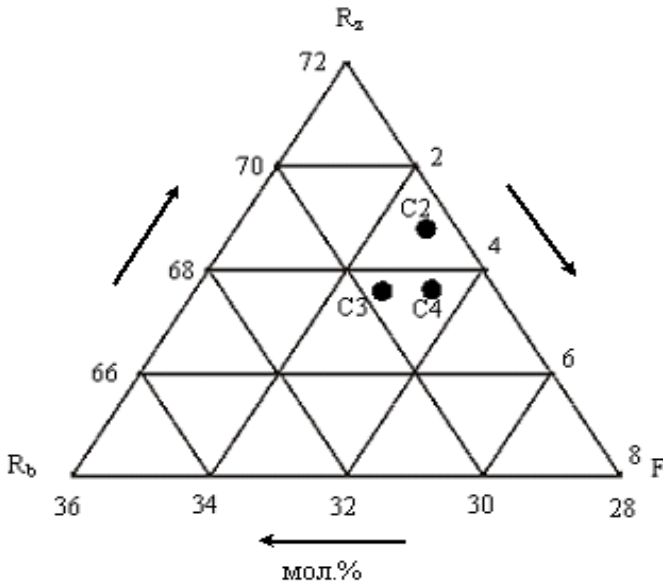
Як фрита-основа були обрані калійполевошпатові модельні стекла серії С (рис. 2), які було синтезовано на основі системи  $Na_2O - K_2O - Li_2O - ZnO - BaO - SrO - Al_2O_3 - B_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 - SiO_2$  в визначених концентраційних межах, в мас. %:  $SiO_2 = 51,0 \div 51,2$ ;  $Al_2O_3 = 14,8 \div 14,9$ ;  $K_2O = 11,8 \div 14,1$ ;  $B_2O_3 = 4$ ;  $Na_2O + Li_2O = 12,8 \div 13$ ;  $RO = 3,2 \div 5,2$ ,  $RO_2 = 2,5 \div 5$ .

Склади стекел відрізняються зниженим, порівняно з традиційно застосовуваними стоматологічними масами, вмістом оксиду силіцію для зменшення кількості кристобаліту. Використання лужноземельних оксидів  $BaO$  та  $SrO$  дозволить попередити перехід кварцу у кристобаліт, що є причиною появи прихованих мікротріщин, знизити ТКЛР з  $200 \cdot 10^{-7}$  до  $146 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ C^{-1}$ , підвищити міцність при вигині. Введення до складу  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  як каталізаторів кристалізації сприяє формуванню зміцненої ситалізованої структури та разом з наявністю  $Al_2O_3$  та  $B_2O_3$  знизити температурний коефіцієнт лінійного розширення до даного показнику для титанових сплавів для стоматології та підвищити хімічну стійкість.

### Результати і їх обговорення

За результатами проведених досліджень кристалізаційної здатності серед одержаних стекел були обрані склади, які вміщують  $SrO$ ,  $BaO$ ,  $ZnO$ . За даними ІЧ-спектроскопії дослідні стекла С2, С3 та С4, які знаходяться в висококремнеземистій

області дослідної системи, характеризуються широкою смугою поглинання коливань ( $\nu$ ) валентних (V) в області  $900\div 1200\text{ см}^{-1}$  з глибоким максимумом при  $1030\text{ см}^{-1}$  та деформаційних коливань ( $\delta$ ) при  $470\text{ см}^{-1}$ , що свідчить про високий ступінь полімеризації тетраедрів  $[\text{SiO}_4]$  (рис. 3). Коливання тетраедрів  $[\text{SiO}_4]$  в області  $1031\text{ см}^{-1}$  та  $725\text{ см}^{-1}$ , які є характерними для лейцити, спостерігається для усіх дослідних стекел з більш значною інтенсивністю для стекел С3 та С4.



**Рис. 2.** Область синтезованих експериментальних складів стекел С в псевдопотрійній системі  $R_z - R_B - F$ .  $R_z$ :  $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3)$ ;  $R_B$ :  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O})$ ;  $F$ :  $(\text{MgO} + \text{CaO} + \text{TiO}_2 + \text{BaO} + \text{SrO} + \text{ZnO} + \text{ZrO})$ .

Присутність в дослідних стеклах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  сприяє утворенню тривимірної сітки за участю груп  $[\text{AlO}_4]$  та тетраедрів  $[\text{SiO}_4]$ . Про наявність зв'язку  $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$  в дослідних стеклах свідчить смуга поглинання в області  $720\div 780\text{ см}^{-1}$ . Відсутність в складах дослідних стекел коливань в області  $580\div 680\text{ см}^{-1}$ , характерних для октаедрів  $[\text{AlO}_6]$ , також вказує на те, що алюміній знаходиться в чотирьохкоординатному стані в області  $710\div 780\text{ см}^{-1}$ , ізоморфно заміщуючий силіцій з утворенням змішаної алюмосиліціумкисневої сітки. Для усіх дослідних стекел характерною є наявність  $[\text{ZnO}_4]$  – тетраедру в області  $400\div 650\text{ см}^{-1}$  з характерним максимумом в області  $450\text{ см}^{-1}$ .

Ідентифікувати інтенсивність коливань груп  $[\text{BO}_4]^{5-}$  в області  $1000\div 1100\text{ см}^{-1}$  в дослідних стеклах, які вміщують  $\text{B}_2\text{O}_3$ , утруднено через присутність і взаємодію з ними груп  $[\text{SiO}_4]$  з близькими за частотою коливаннями. У дослідних стеклах валентні коливання  $[\text{BO}_3]^{3-}$  зі смугою поглинання в області  $1350\div 1400\text{ см}^{-1}$  мають нечітко виражений характер, що свідчить про більш притаманну для дослідних стекел тетраедричну координацію бору. У даному випадку відбувається часткова деполімеризація силіціумкисневого каркасу, яка пов'язана з розривом місткових

зв'язків між тетраедрами  $[\text{SiO}_4]$  надлишковою кількістю  $\text{R}_2\text{O}$ , що спричинено взаємодією оксиду лужного металу з  $\text{B}_2\text{O}_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Завдяки процесам інтеграції утворюється єдина алюмоборосиліцієва сітка скла. Наявність бору в четвертій координації та присутність лужних металів у склі, які разом з тетраедрами  $[\text{BO}_4]^{5-}$  утворюють групи  $[(\text{BO}_4)^{5-}\text{Me}^{+}]^{4-}$ , збільшує ступінь зв'язаності аніонної сітки скла, що, в свою чергу, позитивно позначається на підвищенні хімічної стійкості та на зниженні ТКЛР дослідних стекол.

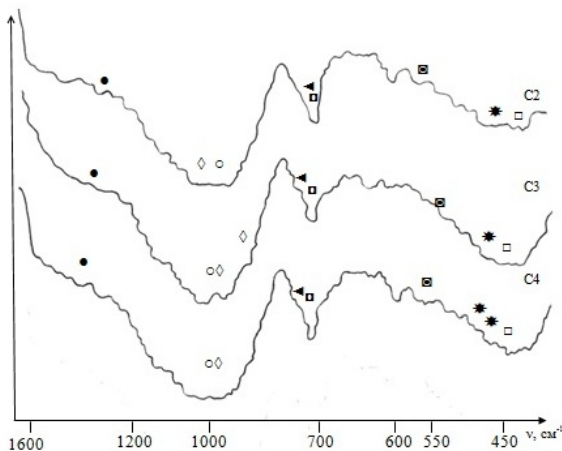


Рис. 3. ІЧ-спектри дослідних стекол.  $\nu$  – ●  $[\text{BO}_3]^{3-}$ ; ○  $[\text{BO}_4]^{5-}$ ; ■  $[\text{AlO}_4]$ ; ◀ Si–O–Al; ◇  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ; \*  $[\text{ZnO}_4]$ , δ – □  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ; ■  $[\text{BO}_4]^{5-}$ .

Для встановлення можливості формування нуклеаторів кристалізації та росту кристалів було проведено термічну обробку дослідних стекол при температурі розм'якшення  $T_f = 700$  °C впродовж 0,5 годин. За результатами електронної мікроскопії встановлено, що зразки скломатеріалів представляють собою багатофазну систему, яка утворена з маточного скла, краплевидних утворень розміром  $0,05 \div 0,2$  мкм та кристалів лейцити розміром  $0,5 \div 1,0$  мкм (рис. 4).

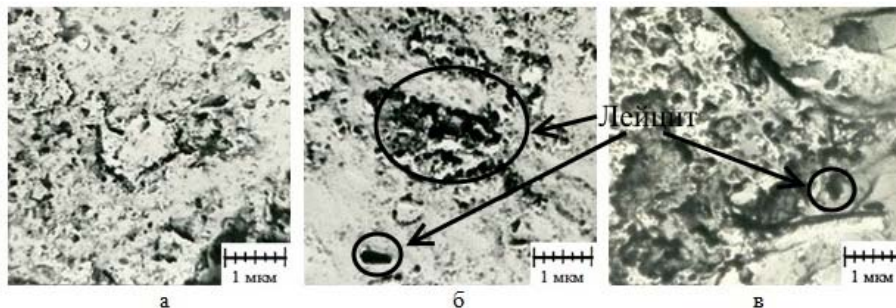


Рис. 4. Структура дослідних скломатеріалів серії С після термічної обробки при температурі 700 °C: а – скломатеріал С2; б – скломатеріал С3; в – скломатеріал С4.

Незалежно від вмісту кристалічної фази та її розміру для дослідних скломатеріалів спільним є складний характер ліквідаційних явищ, який виявляється в утворенні нано- та мікросферичних неоднорідностей всередині крапель. Процес виникнення вторинного розшарування сферичних утворень, як етапу гетерогенного зародження кристалічних центрів, пов'язаний з утворенням стабілізованих кластерів – гетерофазних флуктуацій, що утворюють наноструктуру, яка самоорганізується [9]. Для скломатеріалів С2 та С3 окрім чіткості зображеної на малюнку мікросруктури цікавим є факт регулярного в деяких ділянках розміщення сферичних неоднорідностей вздовж прямих ліній з утворенням ланцюгів. Дана мікроліквідаційна структура з неоднорідностями порядку  $500 \text{ \AA}$  є перехідною флуктуаційною структурою, яка є характерною для скла як єдина, хоча і мікронеоднорідна фаза.

У даному випадку спостерігається протікання фазового розподілу з утворенням двокаркасної структури, яка характерна для ліквідації за спінодальним механізмом та проявляється у злитті сферичних нанонеоднорідностей в окремі взаємопроникні фази розміром  $0,5 \div 2,0 \text{ мкм}$ . Ця тенденція збільшується від скломатеріалу С2 до скломатеріалів С3 та С4. У відповідності з вимогами мінімуму зміни термопотенціалу флуктуаційні області мають форму, яка наближається до сферичної, поява витягнутих областей здебільшого пояснюється їх зливанням.

Розвиток ліквідаційної структури позначається на вмісті та розмірі псевдокубічних кристалів лейциту, які виникли на кордоні сферичних неоднорідностей (рис. 4). Так, для скломатеріалу С2 спостерігається значна кількість кристалів лейциту розміром  $0,5 \text{ мкм}$ . Для скла матеріалів С3 та С4 розмір кристалів декілька збільшується до  $0,7 \div 1,0 \text{ мкм}$ , а їх кількість зменшується. Це пов'язано з тим, що флуктуаційна структура має кінетичну природу і здатна значно розвиватися в системах з малими енергетичними бар'єрами на шляху структурно-хімічних перебудов, з малим часом релаксації, зокрема, в системах з низькою в'язкістю. Тому в умовах малов'язкого розплаву скломатеріалу С2 з структурною в'язкістю  $\eta_{700} = 6,3 \cdot 10^7 \text{ Па}\cdot\text{с}$  передперехідних флуктуацій значно більше, ніж у більш в'язких скломатеріалах С3 та С4 з  $\eta_{700} = 6 \div 8 \cdot 10^8 \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

Дані рентгенофазового (рис. 5) та петрографічного методів аналізу підтверджують наявність значної кількості зародків кристалізації дозволяє сформувати структуру з наявністю дрібних кристалів лейциту розміром близько  $0,1 \div 1 \text{ мкм}$  у кількості  $30 \div 40 \text{ об. \%}$  в умовах низькотемпературної термічної обробки при температурі  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### Висновки

Розроблено склади склокристалічних матеріалів, на основі системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{BaO}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ , що характеризуються наявністю кристалічної фази лейциту, у кількості  $30 \div 40 \text{ об. \%}$  з розміром кристалів  $1 \text{ мкм}$ .

Визначено механізм структуро- та фазоутворення літійалюмосилікатних скломатеріалів, який полягає у протіканні наступних послідовних процесів:

1. формуванні у склорозплаві сиботаксичних груп  $[\text{AlO}_4]$  з наступним утворенням нуклеаторів кристалізації з чіткими фазовими межами при в'язкості  $\eta_{700} = 6107 \div 8 \cdot 10^8 \text{ Па}\cdot\text{с}$  та росту кристалів при охолодженні за рахунок ліквідації за спінодальним механізмом з утворенням двокаркасної структури та вторинного розшарування;
2. протіканні в матеріалах в умовах короткочасної низькотемпературної термічної обробки об'ємної тонкодисперсної кристалізації скла з утворенням лейциту,

що є запорукою забезпечення їх високої міцності, що позитивно позначиться на підвищенні хімічної стійкості та зниженні ТКЛР скломатеріалів.

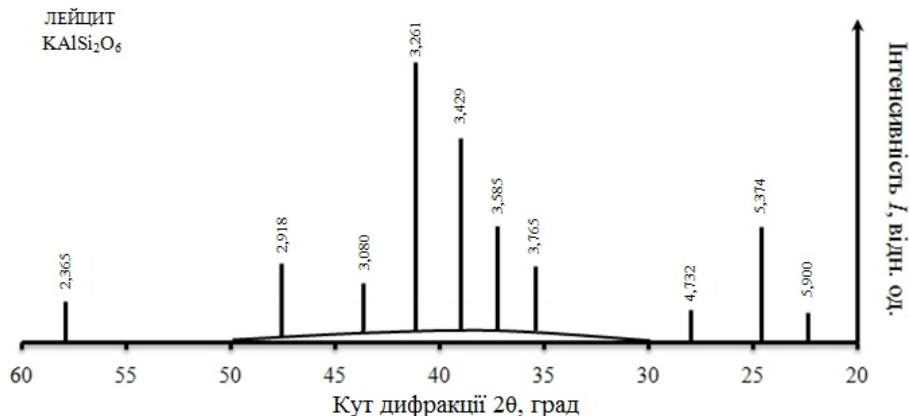


Рис. 5. Дифрактограма склокристалічного матеріалу С2.

Отримані результати можуть бути використані при розробці склокристалічних покриттів для стоматологічного протезування.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Верещагин В.И., Хабас Т.А., Кулинич Е.А., Игнатов В.П.* Керамические и стеклокерамические материалы для медицины. Томск: Изд-во «Томский политехнический университет», 2008.
2. *Шалухо Н.М., Кузьменков М.И., Бобкова Н.М.* Стеклокристаллические материалы для зубных протезов // Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов: междунар. конф. Рос. хим. общ. им. Д.И. Менделеева, 24-25 окт. 2012 г.: тезисы докл. – Т. 1., 2012. – Т.1. – С. 329–331.
3. *Biao Zhang et al.* A new technology of microcrystallizing leucite to reinforce dental glass ceramics // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed. – 2004. – Vol. 19, № 1. – P. 94–95.
4. *Шалухо Н.М., Кузьменков М.И.* Полиморфное превращение лейцита в стеклокристаллическом материале для биокерамики // Стекло и керамика. – 2011. – № 7. – С. 29–31.
5. *Лысенко Ю.Г.* Методические рекомендации для самостоятельной работы студентов при подготовке к практическому занятию по дисциплине «Пропагандистика ортопедической стоматологии». Винница: ВНМУ им. Н.И. Пирогова, 2010.
6. *Кулинич Е.А.* Составы и технология лейцитгидроксиапатит-флюоритовых покрытий для стоматологии и медицинских изделий: Автореф. дис. канд. техн. наук: спец. 14.00.21 «Стоматология». Томск, 2005. – 23 с.
7. *Петцольд А.* Эмаль. М.: Гос. научно-техн. изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1958. – С.321–326.
8. *Бережной А.С., Пятак Я.Н., Пономаренко А.Д. и др.* Физико-химические системы тугоплавких, неметаллических и силикатных материалов : Учеб. пособие. К.: УМК ВО, 1992.

9. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Под ред. д-ра техн. наук Б.Г. Варшала.– Ленинград: Наука, 1991. – 275 с.

## SUMMARY

*Oksana SAVVOVA, Oleksii FESENKO, Olena BABICH*

### LEUCITE CONTAINING COMPOSITE MATERIALS FOR DENTAL PROSTHETICS

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute",  
Bahaliya Str. 21, 61002 Kharkiv, Ukraine  
e-mail: fesenco\_alex@ukr.net*

The analysis of the main types of dental ceramics and determined perspectives of leucite-containing composite materials for metal-ceramic crowns. It was found that obtaining leucite glass-ceramics biocompatible coatings with elevated strength characteristics can be realized by using two different frits, the first of which provide high mechanical properties and the second biocompatibility. It was determined that providing a fine crystal structure, and the presence of thin layers of glass that allows to approximate the strength of the experimental glass material to the theoretical strength, which along with difficulties in development of cracks on crystal boundaries increases the mechanical characteristics of the material. The presence of the specified structure will improve chemical resistance and reduce TCLE, which is important in obtaining glass coatings with high performance characteristics.

Model compositions containing leucite glass-ceramic materials on the basis of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{BaO}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZrO}-\text{SiO}_2$  system has been chosen and synthesized using of domestic natural minerals: potassium feldspar of Maidan-Vil'ske field.

To ensure the formation of a fine crystal structure of the glass, ZnO crystallization catalyst was introduced. The use of alkaline-earth oxides SrO and BaO can prevent the occurrence of hidden cracks, reduce TCLE and increase bending strength.

The mechanism of structure and phase formation in conditions of low-temperature heat treatment, which consists in the formation of  $[\text{AlO}_4]$  sybotaxic groups in glass melts with subsequent formation crystallization nucleators with clear phase boundaries in the viscosity range of  $\eta_{700} = 6 \cdot 10^7 - 8 \cdot 10^8$  Pa·s, and crystal growth upon cooling by phase separation of spinodal mechanism with formation of two-carass structure and a secondary separation has been established; as well as fine volume crystallization in the materials in conditions of the short-term low-temperature heat treatment with formation of leucite, which is the key to providing high strength with have a positive impact on improving chemical resistance and reducing TCLE of the glass-ceramic materials.

Perspectives of developed glassceramic leucite containing materials as basis for creating dentures composite coatings with high values of mechanical properties have been determined.

Keywords: glass-ceramic materials, leucite, structure, dental prosthetics.

Стаття надійшла: 22.02.2016.

Після доопрацювання: 22.09.2016.

Прийнята до друку: 23.09.2016.